

원자힘 현미경으로 측정된 리튬화 실리콘 나노선의 나노기계적 성질

이현수 · 신원호 · 권상구 · 최장욱 · 박정영*

한국과학기술원(KAIST) EEWS대학원, 대전 305-701

(2011년 8월 11일 받음, 2011년 9월 9일 수정, 2011년 9월 29일 확정)

원자힘 현미경을 이용하여 실리콘 기판 위에 증착된 실리콘 나노선과 리튬화된 실리콘 나노선의 나노기계적 성질을 연구했다. 금 촉매를 사용하여 스테인리스 기판 위에서 증기-액체-고체 과정을 통해 실리콘 나노선을 합성하였다. 완전히 리튬화된 실리콘 나노선을 얻기 위해서 전기 화학적 방법을 사용했고, 이를 실리콘 기판 위에 증착하였다. 접촉모드 원자힘 현미경으로 측정된 표면 거칠기는 실리콘 나노선에서 0.65 ± 0.05 nm에 비해 리튬화된 실리콘 나노선에서 1.72 ± 0.16 nm으로 더 큰 값을 보여주었다. 탐침과 표면 사이의 접촉력에서 리튬화의 영향을 조사하기 위해 힘 분광기법을 사용했다. 실리콘 나노선의 접촉력이 실리콘 기판과 ~ 60 nN으로 흡사한 반면에, 리튬화된 실리콘 나노선은 ~ 15 nN으로 더 작은 값을 나타냈다. 또한, 탄성적으로 부드러운 무정형 구조 때문에 국부적 탄성 스프링 상수도 실리콘 나노선 66.30 N/m보다 완전히 리튬화된 실리콘 나노선이 16.98 N/m으로 상대적으로 작았다. 실리콘 나노선과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선에서 탐침과 표면 사이에 마찰력의 수직항력 의존성과 스캔 속도 의존성을 조사하기 위하여 각 0.5~4.0 Hz와 0.01~200 nN으로 측정했다. 본 연구에서 실리콘과 리튬화된 실리콘의 기계적 성질에 관련된 접촉력과 마찰력의 경향성이 보여졌고 이러한 방향의 연구는 충-방전 동안 리튬화된 나노수준의 영역의 화학적 맵핑에 응용성을 보여준다.

주제어 : 리튬화된 실리콘 나노선, 원자힘 현미경, 표면 거칠기, 접촉력, 마찰력

I. 서 론

재충전이 가능한 리튬-이온 배터리는 혼합 전기 자동차, 플러그-인 혼성 전기 자동차들 그 밖에 모든 전기 자동차 사용을 위해 필요한 높은 전기 화학적 충-방전 율을 가지는 탁월한 에너지 저장 장치로 각광 받으며 끊임없이 연구가 이루어지고 있다 [1-3]. 실리콘은 이론적으로 완전히 리튬화된 화학적 조성으로 $Li_{15}Si_4$ 을 가지며, 흑연 음극 재료 보다 10배 가량 큰 $4,200$ mAhg⁻¹으로 높은 중량적 에너지 밀도를 가지는 실용적인 음극 재료이다 [4-6]. 하지만 실리콘은 충-방전의 전기 화학적 반응 과정 동안 몇 회 반복 되지 않아 용량 손실과 심각한 전극의 파손을 가져오는 300%에 달하는 거대한 이방성 부피 팽창과 상 전이를 겪는다 [7,8]. 높은 에너지 용량 재료인 실리콘의 나노선(nano-wire)은 결정체와 비결정질 상 사이에서 향상된 부피적 팽창을 위해 결정화적인 방위에 의존하며, 효율적인 전기적 접촉과 전극의 기계적 파괴를 최소화하는 큰 팽창을 제공함으로써 리튬-이온 배터리를 위한 음극 물질로 관심을 끌

고 있다 [9]. 충-방전 동안 리튬화된 실리콘 나노선의 변형이나 크랙 같은 나노기계적 성질의 체계적인 연구를 위하여 근본적인 원리를 이해하는 것이 중요하다.

최근 실리콘 나노선 겉 둘레 안에 비결정질상의 생성에 따라 리튬화된 실리콘 나노선의 중심에 크랙 형성과 강한 이방성 부피 팽창의 조사가 여러 가지 측정 장비들인 in situ 광학 현미경(optical microscopy) [7], 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) [10], 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM) [11] 그리고 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) [12,13]을 사용하여 왔다. 여러 요인 중 핵 주위에 위치한 크랙은 실리콘 나노선의 리튬화 진행에 영향을 미침으로써 나노구조체 전극으로 중요한 역할을 한다 [14-16]. 또한, 리튬 삽입된 전극의 유도된 스트레스와 변형의 계산적 모델이 연구되었을 뿐만 아니라 [17-19], 리튬-실리콘 조성의 탄성적 성질과 리튬의 농도 의존성도 모듈러스와 골절 강도 적용으로 계산됐다 [20].

본 연구에서, AFM을 이용하여 실리콘 기판 위에 올려진

* [전자우편] jeongypark@kaist.ac.kr

실리콘 나노선과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선의 표면 거칠기, AFM 팁과 나노선 사이의 접착력, 국부적 탄성 스프링 상수 그리고 나노선에서의 마찰 거동 등의 나노기계적 성질을 비교 연구했다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 금 촉매를 사용하여 스테인리스 기판 위에서 증기-액체-고체 과정을 통해 실리콘 나노선을 합성하였다. 완전히 리튬화된 실리콘 나노선을 얻기 위해서 스테인리스 기판 전극 위에서 전기 화학적 방법을 사용했고, 표본과 카운터-전극으로써 리튬 호일을 사용했다. 포텐셜을 0.0005 V (vs Li/Li+)으로 줄였고, 완전히 리튬화된 실리콘 나노선을 만들기 위해 10시간 동안 지속했다. 글러브 박스 안에서 전극을 분리시키고 씻어냈다.

리튬화된 실리콘 나노선을 성장시킨 기판에서 떼어내기 위해 아세톤에서 1분 동안 초음파 세척을 했다. 약 80°C의 열 판을 이용하여 실리콘 기판 위에 실리콘 나노선을 방울 지어 떨어뜨렸다. Acetic acid (0.1 mol)에 10분 미만으로 넣고 리튬화된 실리콘 나노선 주변의 고체 전해물을 제거했다. 상업용 AFM (XE-100, park systems)을 사용하여 실리콘 웨이퍼 위에 실리콘 나노선의 구조 및 표면형상을 측정했고, 탐침과 표면 사이에 접착력과 국부적 탄성 스프링 상수를 구하기 위해 Fig. 1과 같이 힘 분광기법을 측정했다. Fig. 1(a)는 탐침 끝과 나노선 표면 사이의 거리가 수백 나노미터 이상이고 어떤 상호 작용도 없다는 것을 나타낸다. 반면에, Fig. 1(b)에서 보듯 Z축 스캐너를 아래 방향으로 내려 탐침이 나노선 표면에 수 나노미터 이하로 떨어지게 되면, 인력에 의해 캔틸레버가 아래 방향으로 휘며 순간적으로 접촉이 일어난다. Fig. 1(c)에서는 Z축 스캐너를 계속 내리면 어느 시점에서 캔틸레버가 완전히 퍼진 상태를 가진다. Fig. 1(d)에서는 Z축 스캐너를 더욱 내리게 되면 탐침과 나노선 표면 사이에는 척력이 지배적이게 되며 캔틸레버는 위쪽 방향으로 휨을 가진다. Fig. 1(e)에서 보듯 다시 Z축 스캐너를 들어올리면 탐침 끝 부분과 나노선 표면 사이에 정전기력이나 모세관력, 반데르 발스 힘 등의 인력이 지배적이게 되어 떨어지지 못하고 캔틸레버가 아래 방향으로 휨을 가지게 된다. 다시 Fig. 1(f)에서 보여지듯 Z축 스캐너를 계속 들어올리면 어느 시점에서 탐침 끝이

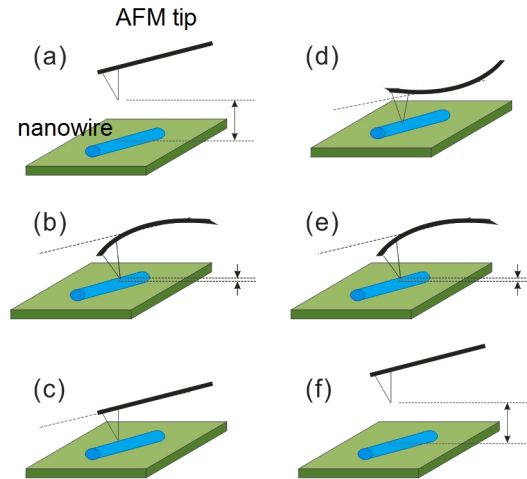


Figure 1. Schematic of AFM force spectroscopy experiment on lithiated and pristine SiNWs. The distance between tip and nanowire is more than several hundred nanometers (a) and within a few nanometers (b). The tip contacts to the surface of nanowire (c). There is repulsive force (d) and adhesion force (e) between tip and nanowire. The tip returns initial state with free interaction (f).

나노선 표면에서 떨어지고 어떤 상호 작용이 없는 처음 상태로 돌아간다. 떨어지는 순간에 캔틸레버가 가지는 장력이 탐침과 나노선 표면 사이에 인력과 동일하다. $130 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 길이와 $35 \pm 3 \mu\text{m}$ 의 폭, $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 의 두께, 75 KHz의 공진 주파수, 0.6 N/m의 힘 상수 그리고 40°의 탐침 각도를 가지는 Ti-Pt 코팅된 AFM 탐침을 사용했다. 실리콘 기판 위에 나노선이 탐침 영향으로 움직이는 것 없이 스캔 하기 위해서는 낮은 수직항력과 스캔속도가 중요하게 요구되었다. 일반적으로 힘 분광기법을 통해 측정되는 힘-거리 곡선의 높은 신뢰도를 유지하기 위해 실리콘 기판과 나노선을 번갈아 측정했다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 2(b)는 각각 실리콘 기판 위에 실리콘 나노선과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선의 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 실리콘 나노선이 일정한 두께와 수직방향의 곧은 형태를 가지고 있는 반면에, 완전히 전기 화학적 리튬화된 실리콘 나노선은 이방성의 팽창과 갈라지거나 구부러진 형태의 나노선 같은 곧지 않은 특색을 나타낸다 [15,21].

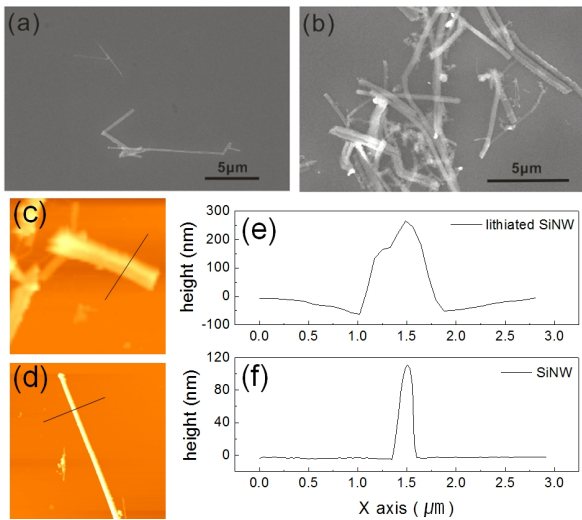


Figure 2. The SEM images show SiNW (a) and fully lithiated SiNW (b) on Si substrate. The AFM topography images 6×6 μm of SiNW (d) and 4.5×4.5 μm of lithiated SiNW (c) and the line profile (f), (e).

Fig. 2(d)와 Fig. 2(c)는 각각 실리콘 나노선과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선의 비접촉식 AFM 이미지를 나타낸다. 그에 따른 높이 프로파일을 각각 Fig. 2(f)와 2(e)에 나타냈다. 원래 상태의 실리콘 나노선과 리튬화된 실리콘 나노선의 높이는 각각 130 ± 60 nm와 290 ± 140 nm이다. 또한, 폭은 실리콘 나노선은 800 ± 390 nm이며 리튬화된 실리콘 나노선은 1310 ± 430 nm로 다양했다. 이는 측정된 AFM topography에서 나타내는 높이가 나노선의 직경의 정보를 의미하고, 폭은 나노선의 모양과 AFM feedback 변수에 따라서 과대 측정되는 경향이 고려 될 수 있으며, 또한 사용된 AFM 탐침의 일반적인 반경 20 nm가 고려되지 않은 값을 나타낸다 [22].

전기 화학적으로 완전히 리튬화시킨 실리콘 나노선 표면과 원상태의 실리콘 나노선 표면의 거칠기 비교를 위한 AFM topography 이미지와 대표적인 위치의 선 윤곽을 Fig. 3에 나타냈다. 높은 신뢰도를 유지하기 위해 각 이미지에서 심각한 굴곡 영역을 제외한 선택적 부분에서 거칠기 선 윤곽을 나타냈다. 완전히 리튬화 시킨 실리콘 나노선의 경우에는 Fig. 3(a)에서 보듯이 표면 굴곡이 심하고 평균 거칠기가 1.72 ± 0.16 nm다. 반면에 실리콘 나노선은 Fig. 3(b)에서와 같이 표면이 상대적으로 평평하고 평균 거칠기가 0.65 ± 0.05 nm다. 이 값은 256×256 픽셀의 100×100 nm 스캔 이미지에서 각각 다른 세 곳의 25×25 nm

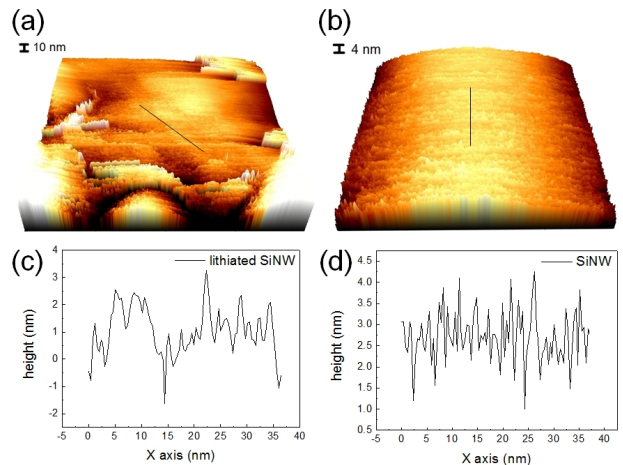


Figure 3. AFM topography images (100×100 nm) of (a) surface of fully lithiated SiNW and (b) the surface of SiNW. Line profiles (c) and (d) presented were taken along the black lines in the images.

의 픽셀에 해당하는 높이의 평균 값과 표준편차이다. 이러한 리튬화된 실리콘 나노선의 AFM 이미지는 나노선의 원통형 겉 둘레 안에 발생된 비결정질 상 때문에 유발된 이방성의 부피 팽창을 보여준다 [23].

Fig. 4(a)는 리튬화된 실리콘 나노선(dotted line)과 실리콘 나노선(blue solid line) 그리고 실리콘 기판(red solid line)에 대하여 탐침이 시료 표면에 접근하는 곡선과 퇴각 시키는 곡선을 포함하는 대표적인 힘-거리 곡선을 나타낸다. 일반적으로 힘-거리 곡선은 AFM 캔틸레버가 시료 표면 위에서 수직 운동을 하는 동안 여러 가지 인력과 상호작용을 포함한다 [24,25]. 탐침을 시료 표면에서 퇴각 시키는 곡선에서 화살표로 표시한 것과 같이 Y축의 0 위치부터 최소 점까지의 Y축 값이 탐침과 시료 표면 사이의 접착력을 나타낸다. Fig. 4(b)에 나타냈듯이 접착력은 실리콘 기판과 나노선에서 거의 비슷한 값을 가지는 반면 완전히 리튬화된 실리콘 나노선은 상대적으로 작은 값을 가졌다.

일반적으로 리튬화에 의해 Si crystalline에서 Li-Si amorphous으로 상 전이가 일어나는 것은 잘 알려져 있으며, 그에 따라 모듈러스의 변화를 이론적으로 계산한 연구가 발표됐다. 이 같은 상 전이로 인해 큰 부피 팽창이 일어나고 atomic packing density가 감소하며 원자 수준의 거칠기가 증가한다. 이는 수직 방향으로 움직이는 캔틸레버의 팁과 상호 작용에 관여하는 나노선 표면 원자의 밀도가 감소하는 것을 대변하며, 에너지적으로 비대칭인 접촉면에 비

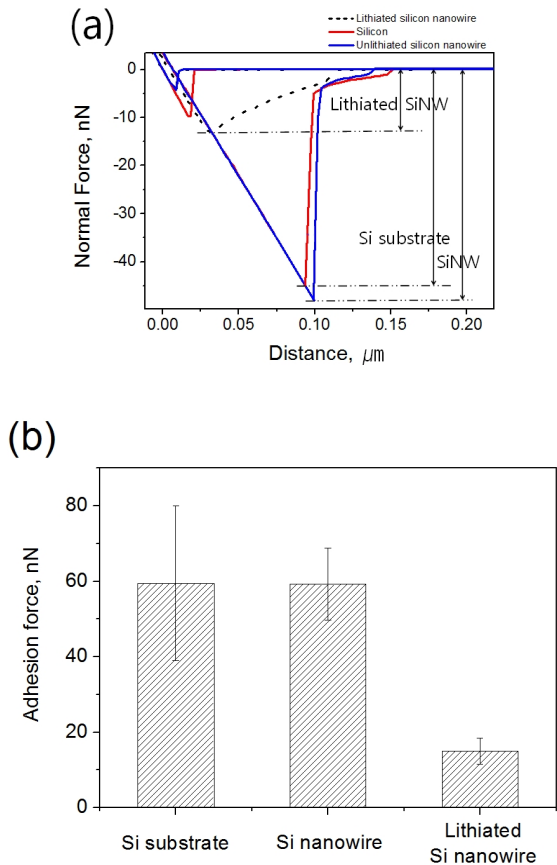


Figure 4. (a) shows force–distance curve measured on fully lithiated SiNW, Si substrate and SiNW. The histogram shows a mean value of adhesion force on Si substrate, SiNW and lithiated SiNW, respectively.

해 Hamaker 상수 차이로 원자간 대칭적 접촉 면에 높은 표면 접착력 영향이 주어진다 [26]. 또한, 광학적 수준의 표면 관찰로 접착력에서 표면 거칠기가 미치는 영향을 확인하기 위해 Tabor는 PMMA재료의 매끄러운 표면과 거친 표면 사이에 AFM으로 pull-off force를 관찰했다. 거칠기가 증가함에 따라 매끄러운 표면에서 접착력의 감소를 발견했다. 높은 일관성을 가지는 표면과 그렇지 않은 표면 사이에서 거칠기가 미치는 영향이 중요하게 고려되었다. 이는 접착력이 기본적으로 표면의 거칠기 평균편차에 비례 의존한다는 사실 때문이고, 이 표면의 평균편차와 탐침 사이의 거침은 중요한 요소로 간주됐다 [27]. 본 연구에서 사용된 시료의 경우, topography의 선 윤곽에 의해 측정된 표면 거칠기가 실리콘 나노선 보다 리튬화된 실리콘 나노선에서 더 큰 값을 가졌다. 따라서 실리콘 나노선이 리튬화된 실리콘 나노선 보다 큰 접착력을 가진다고 설명된다.

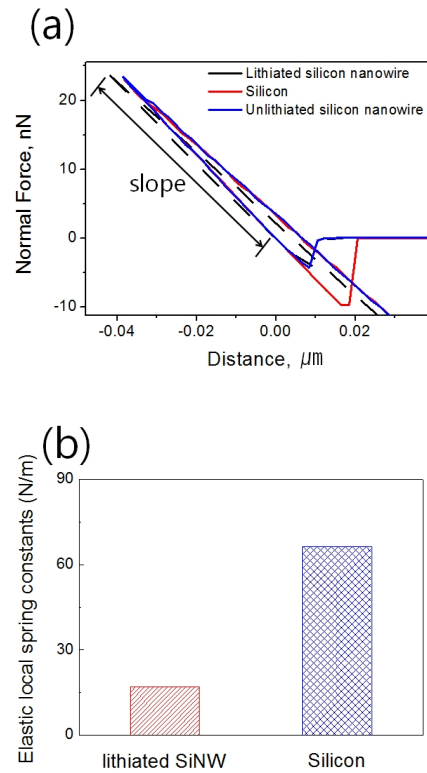


Figure 5. (a) shows force–distance curve measured on fully lithiated SiNW, Si substrate and SiNW. The histogram shows a mean value of elastic local spring constants on Si substrate, SiNW and lithiated SiNW, respectively.

Fig. 5(a)는 완전히 리튬화된 실리콘 나노선과 실리콘 기판, 실리콘 나노선에서 힘-거리 그래프의 선형 곡선 구간을 나타낸다. 일반적으로 Jump-to contact 이후 좌표 (0,0)에서 캔틸레버의 장력은 0에 도달하고, 이후 탐침과 표면이 접촉된 상태에서 계속 Z축 스캐너를 아래 방향으로 내리게 되며 나타나는 그래프의 X축 음의 값과 그에 따라 탐침에 가해진 수직항력 Y축 양의 값 사이에 선형 비례 증가 관계가 성립한다. 이 선형 구간의 기울기 $\Delta F/\Delta z$ 는 사용된 캔틸레버의 스프링 상수를 반영한 시료 표면의 변형 정도를 나타낸다. 캔틸레버와 국부적 표면 사이의 관계는 두 개의 스프링이 직렬로 연결된 상태로 가정될 수 있고, Hooke의 법칙에 의해 시료 표면의 국부적인 탄성 스프링 상수 k 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\Delta z}{\Delta F} - \frac{1}{k_c} \right)$$

이 식에서 k_c 는 캔틸레버의 스프링 상수 ~ 0.6 N/m이다 [28]. 따라서 측정 계산된 국부적 탄성 스프링 상수의 평균 값은 Fig. 5(b)에 보여지듯 리튬화된 실리콘 나노선에서 16.98 N/m, 실리콘 나노선과 기판에서 66.30 N/m로 나타났다. 이것은 결정질의 실리콘 나노선이 전기 화학적으로 완전히 리튬화가 되어 탄성적으로 부드러운 비 결정질로 상 전이되고 강한 이방성의 부피 팽창이 가져온 결과로 해석할 수 있다 [20].

마찰력의 수직항력 의존성과 스캔속도 의존성을 조사하기 위하여 실리콘 나노선과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선 위에서 마찰력 현미경(LFM)을 측정했다. Schallamach는 표면의 불규칙성은 본래 면적(A)보다 작은 실제 접촉 면적(a)을 만들고, 이 면적 a에 가해지는 수직항력(W)과 모듈러스(M)를 고려하면 a/A의 비율은 오직 압력 W/A에 의존함을 나타냈다. 이는 일반적으로 수직항력이 증가할수록 마찰력도 비례증가 함을 의미한다 [29]. Fig. 6(a)와 6(c)는 고정된 스캔속도 0.5 $\mu\text{m/s}$ 를 이용하여 각각 리튬화된 실리콘 나노선과 원래 상태의 실리콘 나노선의 마찰력에 대한 수직

항력 의존성을 나타냈다. 두 경우 모두 수직항력을 증가시키면 마찰력이 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한, Fig. 6(b)와 6(d)는 각각 리튬화된 실리콘 나노선과 원래 상태의 실리콘 나노선의 마찰력에 대한 스캔속도 의존성을 나타낸다. 고정된 수직항력 1.0 nN을 사용하여 측정된 두 나노선 모두 스캔속도에 비례 증가하는 거동을 보였다. 이는 다른 마찰력 연구 결과와 상응한다 [30].

일차원의 실리콘 나노선은 흑연 물질이나 벌크 실리콘 전극 대신에 리튬-이온 배터리를 위해 향상된 용량과 지속성으로 뛰어난 음극 물질로 각광받아 왔다 [12,21]. 배터리 용량의 치명적인 손실 없이 지속성을 증가시키기 위해 음극 재료의 나노기계적 특성을 이해하는 것은 굉장히 중요하다 [8,17-19,31]. 본 연구에서는 기본적인 나노기계적 특성으로 실리콘과 완전히 리튬화된 실리콘 나노선의 거칠기, 접착력, 마찰력 등의 경향성을 설명했다. 이는 중요한 리튬-이온 배터리의 충-방전 동안 결정학적인 방위에 따라 다른 결정체와 비결정질 상의 공존 현상과 삽입된 리튬 농도에 따른 특성 연구에 유용한 화학적 확인 방법으로 사

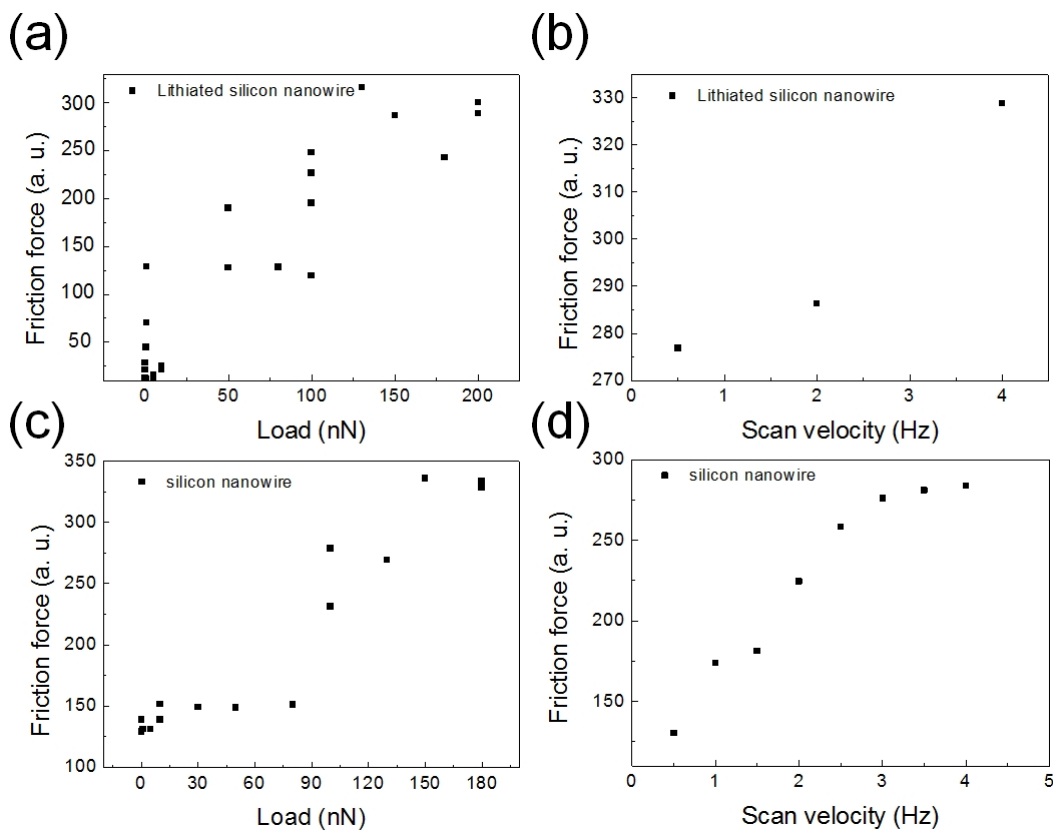


Figure 6. (a), (c) Show the load dependence for frictional force of fully lithiated SiNW and SiNW. (b), (d) Also show the velocity dependence in lithiated SiNW and SiNW, respectively.

용될 수 있음을 보여준다.

IV. 결 론

우리는 본 연구에서 원자력 현미경을 이용하여 실리콘 기판 위에 올려진 완전히 리튬화된 실리콘 나노선과 원래 상태의 실리콘 나노선의 나노기계적 특성을 조사했다. 표면 거칠기는 리튬화된 실리콘 나노선이 1.72 ± 0.16 nm으로 원래 상태의 실리콘 나노선 0.65 ± 0.05 nm보다 큰 값을 가졌다. 이것은 리튬화된 실리콘 나노선 ~ 15 nN이 원래 상태의 실리콘 나노선 ~ 60 nN보다 작은 접촉력을 가지는 것과 관련이 있음을 보였다. 또한, 각각 두 나노선의 국부적인 탄성 스프링 상수를 힘-거리 곡선을 이용하여 구했다. 마찰력의 수직항력 의존성과 스캔속도 의존성을 조사하여 접촉력과의 관계를 보이고 두 나노선의 마찰력 거동 차이를 설명했다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 세계수준의 연구중심대학 육성사업(WCU, R31-2008-000-10055-0), 중견연구자지원사업(KRF-2011-0015387) 연구비에 의해서 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] B. Kang and G. Ceder, *Nature* **458**, 190 (2009).
- [2] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk, *Nature Mater.* **4**, 366 (2005).
- [3] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Moller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, *J. Power Sources* **147**, 269 (2005).
- [4] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A198 (2003).
- [5] W. Wang and P. N. Kumta, *J. Power Sources* **172**, 650 (2007).
- [6] M. N. Obrovac and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **154**, A103 (2007).
- [7] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A137 (2001).
- [8] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y. E. Sung, and S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A306 (2004).
- [9] C. K. Chan, H. L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31 (2008).
- [10] J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Y. Fan, L. A. Qi, A. Kushima, and J. Li, *Science* **330**, 1515 (2011).
- [11] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1457 (2003).
- [12] B. Laik, D. Ung, A. Caillard, C. S. Cojocar, D. Pribat, and J. P. Pereira-Ramos, *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1835 (2010).
- [13] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins, and Y. Cui, *J. Power Sources* **189**, 34 (2009).
- [14] T. K. Bhandakkar and H. J. Gao, *Int. J. Solids Structures* **47**, 1424 (2010).
- [15] X. H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L. Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W. T. Liang, J. W. Wang, J. H. Cho, E. Epstein, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J. P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S. X. Mao, Z. Z. Ye, S. Zhang, and J. Y. Huang, *Nano Lett.* **11**, 3312 (2011).
- [16] K. J. Zhao, M. Pharr, J. J. Vlassak, and Z. G. Suo, *J. Appl. Phys.* **109**, 016110 (2011).
- [17] X. C. Zhang, W. Shyy, and A. M. Sastry, *J. Electrochem. Soc.* **154**, A910 (2007).
- [18] J. Christensen and J. Newman, *J. Solid State Electrochem.* **10**, 293 (2006).
- [19] Y. T. Cheng and M. W. Verbrugge, *J. Power Sources* **190**, 453 (2009).
- [20] V. B. Shenoy, P. Johari, and Y. Qi, *J. Power*

- Sources **195**, 6825 (2010).
- [21] B. Laik, L. Eude, J. P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocaru, D. Pribat, and E. Rouviere, *Electrochim. Acta* **53**, 5528 (2008).
- [22] J. Y. Park, *Langmuir* **27**, 2509 (2011).
- [23] L. F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. L. Peng, and Y. Cui, *Nano Lett.* **9**, 491 (2009).
- [24] B. Capella, P. Baschieri, C. Frediani, P. Miccoli, and C. Ascoli, *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.* **16**, 58 (1997).
- [25] B. Cappella and G. Dietler, *Surf. Science Reports* **34**, 1 (1999).
- [26] M. Gotzinger and W. Peukert, *Langmuir* **20**, 5298 (2004).
- [27] D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 2 (1977).
- [28] H. Lee, H. Yong, K. B. Kim, Y. Seo, H. Yun, and S. Lee, *J. Appl. Phys.* **108**, 014302 (2010).
- [29] A. Schallamac, *Proc. Phys. Soc. B* **65**, 393B (1952).
- [30] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, and E. Meyer, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R619 (2001).
- [31] Y. F. Gao and M. Zhou, *J. Appl. Phys.* **109**, 014310 (2011)

Nanomechanical Properties of Lithiated Silicon Nanowires Probed with Atomic Force Microscopy

Hyunsoo Lee, Weonho Shin, Sangku Kwon, Jang Wook Choi, and Jeong Young Park*

Graduate School of EEWS (WCU) and Nanocentury KI, KAIST, Daejeon 305-701

(Received August 11, 2011, Revised September 9, 2011, Accepted September 29, 2011)

The nanomechanical properties of fully lithiated and unlithiated silicon nanowire deposited on silicon substrate have been studied with atomic force microscopy. Silicon nanowires were synthesized using the vapor-liquid-solid process on stainless steel substrates using Au catalyst. Fully lithiated silicon nanowires were obtained by using the electrochemical method, followed by drop-casting on the silicon substrate. The roughness, derived from a line profile of the surface measured in contact mode atomic force microscopy, has a smaller value (0.65 ± 0.05 nm) for lithiated silicon nanowire and a higher value (1.72 ± 0.16 nm) for unlithiated silicon nanowire. Force spectroscopy was utilized to study the influence of lithiation on the tip-surface adhesion force. Lithiated silicon nanowire revealed a smaller value (~ 15 nN) than that of the Si nanowire substrate (~ 60 nN) by a factor of two, while the adhesion force of the silicon nanowire is similar to that of the silicon substrate. The elastic local spring constants obtained from the force-distance curve, also shows that the unlithiated silicon nanowire has a relatively smaller value (16.98 N/m) than lithiated silicon nanowire (66.30 N/m) due to the elastically soft amorphous structures. The frictional forces of lithiated and unlithiated silicon nanowire were obtained within the range of 0.5-4.0 Hz and 0.01-200 nN for velocity and load dependency, respectively. We explain the trend of adhesion and modulus in light of the materials properties of silicon and lithiated silicon. The results suggest a useful method for chemical identification of the lithiated region during the charging and discharging process.

Keywords : Fully lithiated silicon nanowire, Atomic force microscopy, Surface roughness, Adhesion force, Frictional force

* [E-mail] jeongypark@kaist.ac.kr